

# 内外筒相互回転型ミルの媒体運動シミュレーション とCa-Al系粉体のメカノケミカル活性

著者	宮崎 幸
号	2029
発行年	2002
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10836">http://hdl.handle.net/10097/10836</a>

氏 名	みやざき みゆき 宮崎 幸
授 与 学 位	博士 (工学)
学 位 授 与 年 月 日	平成14年9月11日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学位規則第4条第2項
最 終 学 歴	平成4年3月 神戸大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
学 位 論 文 題 目	内外筒相互回転型ミルの媒体運動シミュレーションと Ca-Al 系粉体のメカノケミカル活性
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 齋藤文良 東北大学教授 村松淳司 東北大学教授 阿尻雅文

### 論 文 内 容 要 旨

セメント系水和物はコンクリートや軽量発泡材など数多くの建材製品の主要な原料の1つであり、幾つかの物質との配合と製造条件を調整することによって水硬性などが多角化され、それぞれの用途に使用されている。これらはCa-Si系とCa-Al系に大別されるが、前者は遅硬性ながら長期強度を発現し、また、後者は速硬性で、初期強度を有する特徴を持っている。これらの建材原料は通常は焼成法を基本とした固相反応によって製造され、その特性制御は、主として焼成工程での温度管理・制御と原料配合に依存する。利用分野によっては製品の特性で満足できるものもあるが、多様な特性を必要とする場合は課題が残り、特に、水和反応速度制御への要望が強い。その解決法の1つとして粉砕法によるメカノケミカル活性の利用があげられ、セメント系水和物に対する基礎研究が進められている。ただし、実験室レベルでは特性の良い粉体が製造できるが、これを大量に製造する場合、品質を一定に保持するなどにおいて困難な場合が多く、それがこのプロセスの工業化を阻んでいる。その最大の理由は、活性化装置である粉砕機の操作条件の最適化と活性の均一化・制御にあり、これを克服する取り組みを行ってきた。本研究は、この一連の研究の中で、まず、メカノケミカル活性化装置として稼動している内外筒相互回転型ミル (UF ミル) の媒体 (ボール) 運動を精度良く再現できるシミュレーション法を確立し、その運動の中で最も重要である運動エネルギーを表示し、操作条件との関連性を明らかにした。次いで、UF ミルにより Ca-Al 系水和物を粉砕し、生じる活性化度を定義して、ボール運動エネルギーとの相関性を見極め、水和物の反応性制御の可能性を検討した。同ミル内でのボール運動をシミュレーションによって把握することにより、水和物の活性度が制御でき、また、大型装置での処理の最適化も達成できることが判明した。

第1章は序論であり、Ca-Al 系水和物の特徴と従来の製造法、ならびにその長所と短所を述べ、新しい製造法として本研究で目指すメカノケミカル法を概説しつつ、その方法の背景、水和物粉体のメカノケミカル活性、セメント系材料への展開における必要条件とその工業化における課題をまとめ、

本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、メカノケミカル処理装置として、中間規模ながら実際の操業で使用されている内外筒相互回転型ミル（UFミル）を対象とし、ミル内の媒体（ボール）の運動を時間的、空間的に精度良く再現できるシミュレーション法を開発した。それは、水和物粉体のメカノケミカル活性を制御するには、ミル運転条件からボール運動を適格に予測することが必要であるからである。ミル内ボールの運動をシミュレーションによって再現するには、粉体シミュレーション法の1つである粒子要素法を基本とした。ここで、計算ではミル内構造に基づく境界条件を適宜設定すること、計算時間の短縮化を図ることを最低条件としてプログラム作成を行った。特に、複雑形状にあるミル内構造、回転する攪拌翼を、媒体（ボール）の集合体で近似するという全く新しい手法を提案し、これによって上記の課題を克服することができた。また、本シミュレーション法から駆動動力を算出し、実測の動力との比較において両者の一致性を確認し、本シミュレーション法の妥当性が確認できた。その上で、シミュレーションする場合の最小のUFミル内粉碎領域を明確にし、内筒並びに外筒の回転速度によるボール運動を予測できることや、スケールアップ機に対する信頼性も十分あることを明確にした。

第3章では、第2章での結果を踏まえ、カオリナイトを試験粉体として選択し、これをUFミルで粉碎し、粉体のメカノケミカル活性とボール衝突エネルギーとの関連性を検討した。まず、粉体試料の活性化度にはX線回折パターン強度に基づく値（無定形化度）を定義し、その値がボール衝突エネルギーに依存すること、運動エネルギーの増加と共に活性が向上することを定量的に提示した。更に、この関係の一般性を確認するために、UFミルで得られる関係が転動ミルでも得られるか否かを検証し、その妥当性を確認した。すなわち、シミュレーションより得られるボール衝突エネルギー密度と実験により得られるカオリナイト粉体の任意の無定形化度達成までの所要時間には良好な相関が得られ、シミュレーションによりミル処理能力が予測できることを明確にした。また、最速処理条件で比較するとUFミル内ボールの衝突エネルギーは転動ミルのそれに比べて約5倍大であり、その結果、カオリナイト無定形化達成までの所要時間は大幅に短縮（約 $(1/10)$ ）できることや、無定形化度達成までのボール総衝突エネルギーは、UFミルの方が転動ミルより遙かに少なく、よって、実際の操業で使用されているUFミルが水和物の活性化に極めて有効であることを明示した。

第4章は、対象物質を水酸化アルミニウム粉体とし、UFミルによる同粉体の処理により発現するメカノケミカル活性とシミュレーションより得られるミル内ボールの衝突エネルギー密度との関連性を検討し、粉体の活性度とその制御の可能性について検討した。すなわち、UFミル処理において、回分式内外筒相互回転処理方式（Case-1）、回分式内筒のみの回転処理方式（Case-2）及び連続式内筒のみの回転処理方式（Case-3）の3つの処理条件を選択し、粉体の活性度が同一になる時のボールの衝突エネルギー密度の違いを比較した。その結果、Case-1のエネルギー密度はCase-2、Case-3の2倍程度大きく、したがって、Case-1では外部から加えた機械的エネルギーが有効に粉体の活性に転換していないことを示した。また、上記3つの処理条件による粉碎物の粒子径に大きな違いはないが、比表面積はCase-1が一番小さく、粉碎が速やかに進行していない可能性があり、これを詳細に観察

した結果、粉砕物の2次粒子表面は、不均一で大きな塊の1次粒子から構成されていることを明らかにした。これに対して、エネルギー密度の小さいCase-2、Case-3では鱗片状で均一な1次粒子により構成されており、粉砕が効果的に進行していることが確認できた。更に、これら粉砕物の水中での総発熱量は処理条件による差異はないが、相対発熱速度はCase-1の場合がCase-2、Case-3より遅い結果になった。以上のことからUFミルによる水酸化アルミニウム粉体の活性は、分子構造の変化（無定形化）や粒子表面形態変化として捉えられるが、活性な粉体を得るには内外筒を相互に回転するのではなく、内筒のみを回転する方が効果的であり、それによって動力も少なくでき、好都合であることを明らかにした。

第5章では、第4章の結果を別の角度から検証したものであり、UFミルによる水酸化アルミニウム粉末の粉砕処理によるメカノケミカル活性と、その後の水和反応ならびに硬化体特性との関連性を追究した。すなわち、3つのミル処理条件（Cases-1, 2, 3）下で粉体を活性化し、活性化度が同一になる条件での粉体を得て、次の2つの評価を行った。その1つは、粉砕物のアルカリ水中での $Al^{3+}$ 溶出速度の測定であり、もう1つは粉砕物をセメント原料と混合して水和させ、エトリンガイト系ならびにモノカーボネート系水和物を生成させて硬化体とし、その細孔形成状況や圧縮強度を評価した。最初の評価結果では、Case-2、Case-3による運転の方がCase-1より粉砕物からのアルカリ水溶液中への $Al^{3+}$ 溶出速度は速いことを確認した。また、次の評価結果では、粉砕物の水和反応は、Case-2ではエトリンガイトが1分後に生成するが、その後時間経過に伴う増加は見られず、C3Sの水和反応のみが進行するのに対してCase-1の場合は、エトリンガイト生成が遅く、水添加後5分で徐々に成長し、C3Sの水和反応と同時に進行することがわかった。また、Case-1で調製した粉体から作製されるセメント系硬化体はCase-2の場合よりも均一な細孔特性を有し、エトリンガイト系、モノカーボネート系硬化体ともCase-1で調製した粉体を用いるとCa-Al系水和物は均一に生成し、硬化体の組織は緻密化して圧縮強度が高くなることが判明した。更に、Case-1により調製した粉体から作製した木片セメント板は、Case-2、Case-3により作製したものより緻密構造を有し、強度、耐水性に優れることがわかった。したがって、水酸化アルミニウム粉砕物を木片セメント板の速硬材として用いる場合、Case-1での処理が望ましいことが分かり、第4章での結果、すなわち、粉体活性を得るにはCase-2, 3が好ましいということと、活性粉体を硬化体として使う場合とは必ずしも一致したミル処理条件では得られないことを明確にした。また、Case-2、Case-3による処理では粉体の無定形化度が70%を超えるとポットからの摩耗粉が製品に混入し、粉体の品質低下の要因となるので注意が必要であるなどの知見も得た。

第6章は、UFミルによるメカノケミカル活性化水酸化アルミニウム粉末の大量処理・製造の最適化を目指し、そのスケールアップ法の確立を試みた。ここでは小型UFミル（AT-25型）と大型UFミル（AT-80型）の2つを用い、内筒単独運転の連続処理により得られる粉体のアルカリ水中での $Al^{3+}$ 溶出速度について検討し、さらに、その粉砕物にセメントを配合し、水を添加して硬化させ、凝結反応の開始時間や硬化体の圧縮強度を測定した。その結果、ミル粉砕処理時の温度が110℃を超えると、

粉碎過程で無定形化しつつある水酸化アルミニウムから水酸基が脱離し易くなり、その結果、ベーマイトが生成する。これより、この温度以上になる条件での粉碎産物からのアルカリ水中への  $Al^{3+}$  溶解量は、低温処理粉碎産物のそれより小さくなり、UF ミル処理中の温度制御が重要であることを明確にした。また、粉碎物にセメントを混合し、水和させてセメントゲル中にモノカーボネート水和物を生成させると、凝結開始時間  $T_s$  は 5～10 分（終結時間  $T_e=10$  分～20 分）と速硬性を示すが、ベーマイトが生成する高温での粉碎物では、 $T_s=$  約 90 分と極端に遅くなることや、硬化体の 3 時間養生後の圧縮強度が低下することが判明した。これらの結果より、大型 UF ミルを用いて水酸化アルミニウムを活性化させる場合、粉碎処理時の温度管理が重要であり、活性を維持するにはミル内温度を 100℃以下とすることが肝要であることを明確にした。

第 7 章は、結論であり、本研究で得られた結果を要約するとともに、今後の研究課題を述べた。特に今後の課題では、メカノケミカル活性のメカニズム、シミュレーションによる活性の予測、活性化装置の最適化設計に関する研究、建材製造プロセスの高度化に関する研究を挙げ、その速やかな研究の進展の必要性を強調した。

## 論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	宮 崎 幸
論 文 題 目	内外筒相互回転型ミルの媒体運動シミュレーションと Ca-Al 系粉体のメカノケミカル活性
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 齋 藤 文 良      教授 村 松 淳 司 教授 阿 尻 雅 文

## 論文審査結果の要旨

Ca-Al 系水和物粉体を用いた新しい水硬性建材が一般建築用として実用化されつつある。これは水和物粉体をメカノケミカル活性化することのみで水硬性を発揮できるものであり、優れた多くの建材としての特徴があるが、大量に活性な粉体を安定供給する上で、経験に依存しない普遍的な生産手段が急務となっている。

本論文は、Ca-Al 系粉体の活性化装置（内外筒相互回転型ミル（UF ミル））のスケールアップを念頭においた最適化操作条件を予測するために、粒子要素法を基本としたミル内ボール運動のシミュレーション法を開発し、得られる情報から Ca-Al 系水和物粉体のメカノケミカル活性の制御を具体化させた内容であり、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、従来の研究を概説し、新しい水硬性建材の特徴と製造法を述べ、本研究の必要性、目的と研究内容の概要を述べている。

第 2 章は、実際の建材粉体製造で使用されている UF ミルの媒体（ボール）運動を精度良く表示できるシミュレーション法の開発に関する検討結果を述べている。特に、ミル内の内筒と外筒の複雑な構造、それらが回転することによる境界条件などの設定を独自の手法で表示することによって、計算時間の短縮を図りながらボール運動を正確に表示でき、かつ、スケールアップ機に対する信頼性も十分あることを明確にしている。

第 3 章は、第 2 章の結果を踏まえ、UF ミルによるカオリナイト粉体を粉砕してメカノケミカル活性化させ、シミュレーション法から得られるボール衝突運動エネルギーとの関連性を追及している。その結果、カオリナイト粉体のメカノケミカル活性はボール衝突運動エネルギーと良好な相関が得られること、内筒と外筒の回転方向や速度と活性との関連性を明確にしている。

第 4 章では、UF ミルにより水酸化アルミニウム粉末をメカノケミカル活性化し、それ自身の物性評価と、それにセメントを配合させて水和させ硬化体とした時の物理的並びに機械的特性を評価し、ミル運転条件による違いを検討している。その結果、粉体は Al 周囲の環境構造が崩れることにより活性化されることが、また、内筒単独運転の方が内外筒相互回転より水硬性を制御し易いこと等を明確にしている。

第 5 章は、UF ミルによる均一な活性化度を持つ水酸化アルミニウム粉末を安定に、かつ、大量に製造するための操作条件の探索を目指し、そのスケールアップ法の確立を試みている。この場合の最も重要な点は、ミル内温度の上昇によるベーマイト生成を防止することであり、ミル内の温度を 110℃ 以下に制御することが肝要であることを明確にし、その上で、シミュレーション法によるボール運動情報をあらかじめ知ることが大切であることを明確にしている。

第 6 章は、結論である。

以上、要するに本論文は、Ca-Al 系粉体のメカノケミカル活性を制御し、新しい建材としての用途に供する上で必要な UF ミル操作条件の最適化を行うために必須な媒体運動シミュレーション法を開発し、Ca-Al 系水和物粉体の材料科学的特性評価と建材としての特性を明確にしたものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

## 学力確認結果の要旨

平成 14 年 8 月 20 日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は地球工学、素材工学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。

なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。

## 論文審査結果の要旨

Ca-Al 系水和物粉体を用いた新しい水硬性建材が一般建築用として実用化されつつある。これは水和物粉体をメカノケミカル活性化するのみで水硬性を発揮できるものであり、優れた多くの建材としての特徴があるが、大量に活性な粉体を安定供給する上で、経験に依存しない普遍的な生産手段が急務となっている。

本論文は、Ca-Al 系粉体の活性化装置（内外筒相互回転型ミル（UF ミル））のスケールアップを念頭においた最適化操作条件を予測するために、粒子要素法を基本としたミル内ボール運動のシミュレーション法を開発し、得られる情報から Ca-Al 系水和物粉体のメカノケミカル活性の制御を具体化させた内容であり、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、従来の研究を概説し、新しい水硬性建材の特徴と製造法を述べ、本研究の必要性、目的と研究内容の概要を述べている。

第 2 章は、実際の建材粉体製造で使用されている UF ミルの媒体（ボール）運動を精度良く表示できるシミュレーション法の開発に関する検討結果を述べている。特に、ミル内の内筒と外筒の複雑な構造、それらが回転することによる境界条件などの設定を独自の手法で表示することによって、計算時間の短縮を図りながらボール運動を正確に表示でき、かつ、スケールアップ機に対する信頼性も十分あることを明確にしている。

第 3 章は、第 2 章の結果を踏まえ、UF ミルによるカオリナイト粉体を粉砕してメカノケミカル活性化させ、シミュレーション法から得られるボール衝突運動エネルギーとの関連性を追及している。その結果、カオリナイト粉体のメカノケミカル活性はボール衝突運動エネルギーと良好な相関が得られること、内筒と外筒の回転方向や速度と活性との関連性を明確にしている。

第 4 章では、UF ミルにより水酸化アルミニウム粉末をメカノケミカル活性化し、それ自身の物性評価と、それにセメントを配合させて水和させ硬化体とした時の物理的並びに機械的特性を評価し、ミル運転条件による違いを検討している。その結果、粉体は Al 周囲の環境構造が崩れることにより活性化されること、また、内筒単独運転の方が内外筒相互回転より水硬性を制御し易いこと等を明確にしている。

第 5 章は、UF ミルによる均一な活性化度を持つ水酸化アルミニウム粉末を安定に、かつ、大量に製造するための操作条件の探索を目指し、そのスケールアップ法の確立を試みている。この場合の最も重要な点は、ミル内温度の上昇によるベーマイト生成を防止することであり、ミル内の温度を 110℃以下に制御することが肝要であることを明確にし、その上で、シミュレーション法によるボール運動情報をあらかじめ知ることが大切であることを明確にしている。

第 6 章は、結論である。

以上、要するに本論文は、Ca-Al 系粉体のメカノケミカル活性を制御し、新しい建材としての用途に供する上で必要な UF ミル操作条件の最適化を行うために必須な媒体運動シミュレーション法を開発し、Ca-Al 系水和物粉体の材料科学的特性評価と建材としての特性を明確にしたものであり、地球工学、素材工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。